

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-298301

(43)Date of publication of application : 01.12.1989

(51)Int.Cl.

G02B 1/10

(21)Application number : 63-128320

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 27.05.1988

(72)Inventor : ENDO KIJU

ARAYA TAKESHI

ONO MASAHIKO

HIOKI SUSUMU

KAWAMURA HIROMITSU

## (54) ANTIREFLECTION FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a film the volume of which is changed nearly continuously by superfine particles in the depth direction on a glass surface and to easily obtain the antireflection film in mass production by coating the glass surface with a soln. contg. superfine SiO<sub>2</sub> particles which have a specific average grain size and are imparted with a grain size distribution.

**CONSTITUTION:** The glass surface is coated with the solvent added with the superfine particles having the grain size distribution of  $\leq 0.1\mu\text{m}$  average grain size and after the coating is calcined, a soln. mixture composed of an alcohol soln. of Si(OR)<sub>4</sub> (R is an alkyl group) and at least two or acetyl acetone and acetone ethyl alcohol is overcoated thereon. The adequate holes can be provided to the film if the superfine particles having the grain size distribution are used in such a manner and, therefore, the volume is eventually changed continuously in the depth direction and an antireflection effect is obtd. The antireflection film is formed inexpensively on the surface of a cathode ray tube, etc., in this way.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-298301

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)12月1日

G 02 B 1/10

A-8106-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑥ 発明の名称 反射防止膜

② 特 願 昭63-128320

③ 出 願 昭63(1988)5月27日

⑦ 発 明 者 遠 藤 喜 重 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑦ 発 明 者 荒 谷 雄 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑦ 発 明 者 小 野 雅 彦 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑦ 発 明 者 日 置 進 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑧ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑨ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

反射防止膜

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ粒径分布を付与した $\text{SiO}_2$ 超微粒子を含む溶液にてガラス表面上をコーティングしたことを特徴とする反射防止膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は反射防止膜に係り、特にブラウン管などの表面に安価に反射防止膜を形成するのに好適な方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、反射防止膜については、実務表面技術 Vol 32, No 8, 1985, pp 421-425 において論じられているように、屈折率の異なる物質を3層蒸着する方法あるいは特定の薬液を用いてエッチングによりガラス表面に凹凸を形成する方法などがある。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術のうち、3層蒸着は主に真空容器内で屈折率の異なる物質を順次蒸着させるので時間がかかるのと同時に非生産的であつた。またエッチングにより表面に凹凸を形成する方法は膜強度に問題がある。

本発明の目的は、上記問題点に鑑みなされたものであり、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子を添加した溶液をガラス表面にコーティングすることにより、簡便で安価な反射防止膜を得る方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ粒径分布を有する $\text{SiO}_2$ 超微粒子を添加した $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、アルコール溶液とアセチルアセトン、アセトン、エチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液をガラス表面にコーティングすることにより達成される。

溶液としては $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Rはアルキル基、例えば $\text{C}_2\text{H}_5$ -)のアルコール溶液とアセチルア

セトン、アセトンエチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液であることが好ましい。  
であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の反射防止膜。

ガラス表面に反射防止膜を形成する方法においては、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒度分布を有する超微粒子を添加した溶剤をガラス表面にコーティングし、焼成した後、 $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Rはアルキル基)のアルコール溶液とアセチルアセトン、アセトンエチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液をオーバコートすることが好ましい。尚、このような反射防止膜は特に画像表示管に好適である。

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下は反射防止効果が衰り、同じく $0.3\mu\text{m}$ を超える光干渉が視覚上の障害になる可能性があり、実用上は $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲が適当である。

#### 〔作用〕

ガラス表面に凹凸を設けることによつて反射防止膜を得る方法において、凹凸の大きさは $0.1$

アルコールは $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液を希釈し、析出する $\text{Si}$ の膜厚を制御する効果がある。

通常の化学的な超微粒子製法では粒子は均一になつてしまうので、本発明者は粒度分布を積極的に付与するためにはアーク法等の物理的手法にて超微粒子を得るように工夫した。尚、超微粒子として導電性粒子( $\text{InO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ 等)と反射防止能粒子( $\text{SiO}_2$ 等)との混合系が有効であるがこのように異種特性の粒子の混合系でなく、各粒子ごとに両特性を兼ねるような粒子が得られれば(例えば $\text{Si-In-O}$ 系粒子)導電性の低下もなく、かつ反射防止も有効に達成されることになる。

#### 〔実施例〕

以下本発明の実施例を第1図および第2図により説明する。

第2図は本実施例で用いた $\text{SiO}_2$ 超微粒子の粒径分布で、平均粒径は $450\text{nm}$ であり、かなり広い粒径分布を有しており、比表面積は $70\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ である。この超微粒子を $1\text{wt}\%$

$\mu\text{m}$ 程度で深さ方向に連続的に体積が変化することが望ましい。これにより屈折率が連続的に変化し、反射防止効果が得られる。本発明法においては、超微粒子の大きさは $0.1\mu\text{m}$ 以下であるので、ガラス表面に超微粒子を付着させることにより凹凸を形成することができる。この場合、粒径分布のない粒径が均一な $\text{SiO}_2$ 超微粒子2を用いた場合には第3図に示すように隆然と付着するので深さ方向に連続的に体積が変化するような膜は得られず、したがつて反射防止効果は非常に少ない。ところが粒径分布を有する超微粒子を用いた場合には適度の空孔を持たせることができるので、結果的には深さ方向に連続的に体積が増加して反射防止効果が得られる。また溶液として

$\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液を用いることにより、 $150^\circ\text{C}$ 前後で $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液中の $\text{Si}$ 以外の物値が昇華し $\text{Si}$ が析出して膜を形成しガラスと $\text{SiO}_2$ 超微粒子を強固に接着させる効果がある。一方 $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液に混合させるアセチルアセトン、アセトン、エチル

$\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液+50%アセチルアセトン溶液に分散させ、スピコート法によりガラス基板上に塗布し、その後 $160^\circ\text{C}$ で30分焼成した。

塗布液の組成は、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子1~2重量%、残部 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 及び50%アセチルアセトンであり、スピナ $600\text{rpm}\times 30$ 秒の条件でコートした後、 $160^\circ\text{C}$ で30分で乾燥焼成を行つた。

第1図はこの膜の表面の状態を電子顕微鏡で観察したものであり、粒径分布を持つ超微粒子を用いることにより、適度の空孔を持った膜が得られた。この膜の反射特性は可視光領域( $400\sim 700\text{nm}$ )で $0.06\sim 0.3\%$ である。またこの膜の上に $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液+50%アセチルアセトン溶液を塗布、焼成することにより、透過率90%以上の膜が得られる。本実施例によれば簡便な方法により、良好な反射防止膜が得られる効果がある。

尚、第1図の上部は塗布膜であり、下部はガラ

特開平1-298301(3)

スである。また第3図の1はガラスである。

(発明の効果)

本発明法によれば、超微粒子によつてガラス表面上に深さ方向に体積をほぼ連続的に変化させた膜を形成させることができるので、簡便で量産的な反射防止膜を得ることができる。

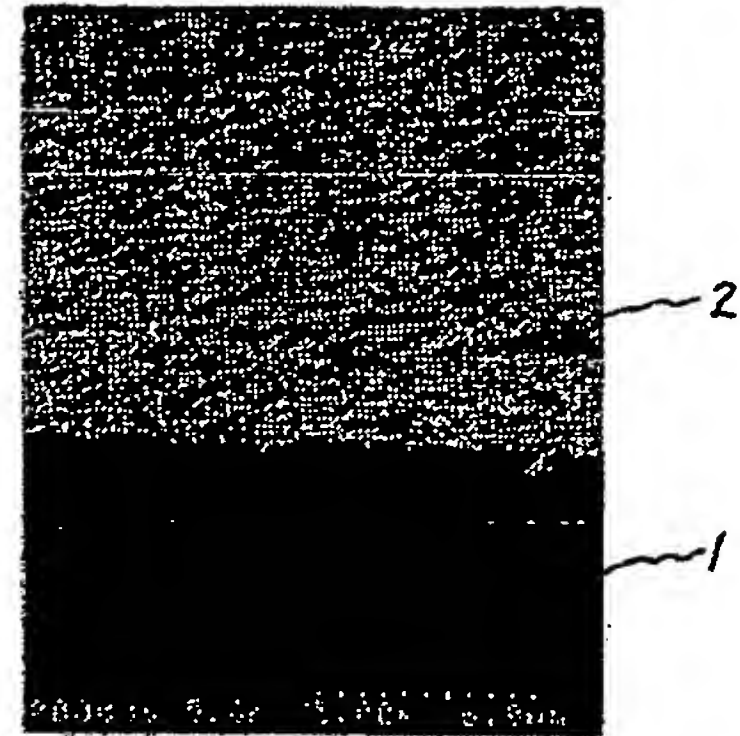
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一例に係る反射防止膜を塗布したガラス板の断面において超微粒子膜構造を示す顕微鏡写真。第2図は第1図の例による超微粒子の粒径分布図、第3図は比較例による超微粒子塗布膜の模式断面図である。

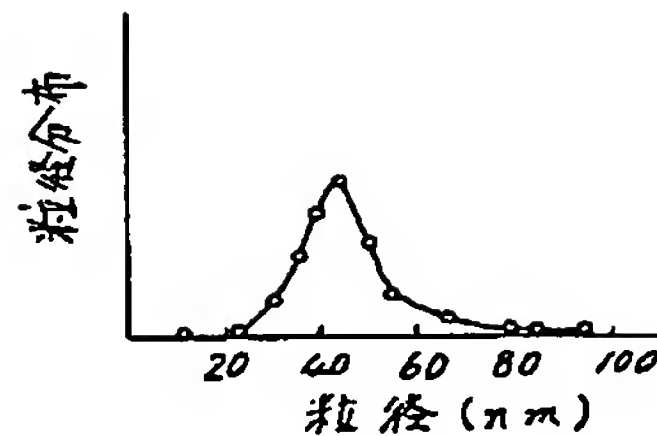
1…ガラス、2…SiO<sub>2</sub>超微粒子。

代理人 井理士 小川勝

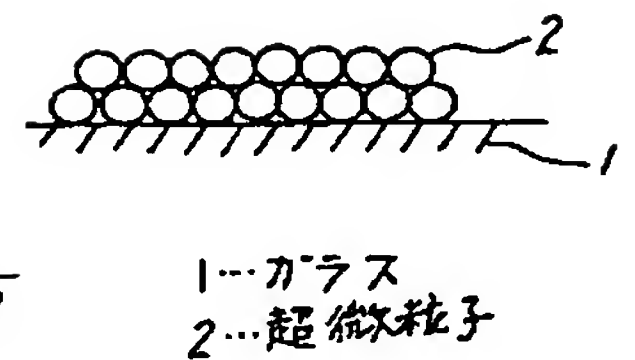
第1図



第2図



第3図



第1頁の続き

②発明者 河村 啓 滋 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第6部門第2区分  
【発行日】平成8年（1996）10月11日

【公開番号】特開平1-298301  
【公開日】平成1年（1989）12月1日  
【年通号数】公開特許公報1-2984  
【出願番号】特願昭63-128320  
【国際特許分類第6版】

G02B 1/11  
【FI】  
G02B 1/10 A 7724-2K

手続補正書（自発）

昭和 7 年 5 月 24 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示  
昭和63年 特許願 第 128320 号

2. 発明の名称  
反射防止板

3. 補正をする者  
特許出願人  
（510）東京 日立製作所

4. 代理人  
〒100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
（6850）東京 小川勝男

5. 補正の対象  
明細書の発明の名称の欄、特許請求の範囲及び  
発明の詳細な説明の欄。

6. 補正の内容  
（1）発明の名称を「反射防止板」に補正する。  
（2）特許請求の範囲を別紙のとおりに補正する。

（2）明細書第1頁第11行乃至第3頁第17行を下記のとおりに補正する。

記

「本発明は反射防止板に係り、特に表面に安価な反射防止膜を形成した反射防止板に関する。

【従来の技術】

従来、反射防止板に形成する反射防止膜については、実表面技術 Vol 132, No. 1985, pp 421~425 において論じられているように、屈折率の異なる物質を3層蒸着する3層蒸着法を用いて形成する方法がある。あるいは、反射防止効果を得るために特定の薬液を用いてエッチングによりガラス表面に凹凸を形成する方法がある。

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術のうち、3層蒸着法は主に真空容器内で屈折率の異なる物質を順次蒸着させるので時間がかかるという問題点があった。またエッチングにより凹凸を形成する方法は凹凸部分の強度に問題があった。

また可視光領域において反射特性と透過率が良好な膜を簡便な方法によって形成した反射防止板を得ることができなかった。

本発明の目的は、上記問題点に鑑みなされたものであり、超微粒子を添加した溶液を用い基板表面に超微粒子をコーティングすることにより、可視光領域において反射特性と透過率が良好な膜を形成した反射防止板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

上記目的は、基板上に反射防止機能を有する反射防止膜を形成してなる反射防止板において、前記反射防止膜は凹凸を有し、凹凸の大き

きが0.1 $\mu$ m程度で深さ方向に連続的に体積が変化することにより達成される。

また、基板上に反射防止機能を有する反射防止膜を形成してなる反射防止板において、前記反射防止膜は基板に超微粒子を付着させてなり、400~700nmで0.06~0.3%の反射特性を有し、透過率90%以上とすることにより達成される。

なお、基板は、ガラスを用いると良い。」

(3) 同第4頁第8行の「示すように」を「示すようにガラス1の表面に」に補正する。

(4) 同第4頁第17行の「物値」を「物質」に補正する。

(5) 同第5頁第18行の「450」を「46」に補正する。

(6) 同第8頁第10行の「第1図」から同頁第11行の「あり、」を「第1図は、超微粒子膜をコーティングしたガラス板を割り、破断面を斜め方向から見た電子顕微鏡写真である。図において、ガラス1の部分は断面、超微粒子2の部分はガラス1の表面にコーティングした膜を示す。」

(7) 同第6頁第20行乃至同第7頁第1行を削除する。

(8) 同第7頁第9行乃至同頁第6行を下記のとおりに補正する。

記

「本発明によれば、超微粒子を添加した溶液を基板表面にコーティングすることにより、可視光領域において反射特性と透過率が良好な膜を形成した反射防止板を得ることができる。」

以 上

別紙

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に反射防止機能を有する反射防止膜を形成してなる反射防止板において、前記反射防止膜は基板に超微粒子を付着させてなり、400~700nmで0.06~0.3%の反射特性を有し、透過率90%以上であることを特徴とする反射防止板。

2. 基板上に反射防止機能を有する反射防止膜を形成してなる反射防止板において、前記反射防止膜は凹凸を有し、凹凸の大きさが0.1 $\mu$ m程度で深さ方向に連続的に体積が変化するものであることを特徴とする反射防止板。

3. 同記基板は、ガラスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の反射防止板。